

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-342468

(43)Date of publication of application : 27.11.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/58  
C04B 35/00  
C04B 35/10  
C04B 35/58  
C04B 35/58  
// B22D 11/04  
B22D 11/10

(21)Application number : 03-113250

(71)Applicant : KAWASAKI REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1991

(72)Inventor : SASAKI KIMIAKI  
TANAKA SEIJIRO  
OGUCHI MASAO

### (54) REFRACTORY FOR CONTINUOUS CASTING AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: The invention relates to a refractory applied to a continuous casting facility and to a method for producing the refractory, and the object of the invention is to provide the refractory capable of resisting against the long time casting of various metals such as carbon steel, stainless steel and high alloy steel and having excellent corrosion resistance.

CONSTITUTION: A refractory for continuous casting is characterized by compounding the mixture of two to four kinds of main raw materials selected from a boron nitride(BN) raw material, a silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) raw material, an aluminum nitride (AlN) raw material and an alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) raw material with 1-15wt.% of a spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) raw material. A method for producing the refractory comprises molding the powder of a mixture of the main raw mixture with the spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) raw material and subsequently sintering the molded product at a sintering temperature of 1600-1950° C in a non-oxidative atmosphere.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342468

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 2 A	8821-4G		
35/00		W 8924-4G		
35/10		F 8924-4G		
35/58	1 0 1 A	8821-4G		
	1 0 2 Y	8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-113250

(22) 出願日 平成3年(1991)5月17日

(71) 出願人 000199821

川崎炉材株式会社

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2

(72) 発明者 佐々木 王明

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川

崎炉材株式会社内

(72) 発明者 田中 征二郎

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川

崎炉材株式会社内

(72) 発明者 小口 征男

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2 川

崎炉材株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福井 豊明

(54) 【発明の名称】 連続鑄造用耐火物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 連続鑄造設備に適用される耐火物とその製造方法に関し、炭素鋼、ステンレス鋼及び高合金鋼等の種々の金属の長時間鑄込みに耐えうる耐食性に優れた耐火物を提供することを目的とするものである。

【構成】 窒化珪素 (B N) 質原料、窒化珪素 (S i, N<sub>4</sub>) 質原料、窒化アルミニウム (A l N) 質原料及びアルミナ (A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) 質原料から選ばれる2~4種類の主原料混合物に対し、スピネル (M g O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) 質原料1~15重量%を配合してなる構成の連続鑄造用耐火物であり、その製造に際しては上記主原料混合物及びスピネル (M g O · A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) 質原料の混合粉末を成形した後、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で1600~1950℃の焼結温度で焼結させる構成とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si、N<sub>4</sub>)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料及びアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料から選ばれる2~4種類の主原料混合物に対し、スピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料1~15重量%を配合してなることを特徴とする連続鋳造設備用耐火物。

【請求項2】 上記主原料混合物及びスピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料の混合粉末を成形した後、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で1600~1950℃の焼結温度で焼結させることを特徴とする連続鋳造用耐火物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐火物に関し、特に連続鋳造設備に適用される耐火物とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水平連続鋳造設備において、例えばブレーキリング等のタンディッシュと鋳型を連結する部材に使用される耐火物としては、従来から珪素(Si)質原料の成形体を直接窒化する反応焼結法で得られる窒化珪素質(Si、N<sub>4</sub>)耐火物や、電気炉内の成形型に収めた窒化硼素質(BN)原料を加圧しながら成形するホットプレス焼結法で得られる窒化硼素質(BN)耐火物が採用されてきた。

【0003】 上記2種類の耐火物のうち、窒化珪素質(Si、N<sub>4</sub>)耐火物は機械的強度に優れる反面、熱膨張率が比較的大きいために、鋳造の開始初期に溶鋼より受ける熱衝撃によって割れに至る欠点がある。また窒化硼素質(BN)耐火物は耐熱衝撃性に優れ、しかも溶鋼との濡れ性が小さいものの、ホットプレス焼結法により製造されるため、成形体の形状が成形型に依存することとなり、適用される装置に合わせて形状を自由に設計できず、特に複雑な形状の場合、成形型の製造コストが高騰することとなる。さらに、機械的強度および硬度が劣るために、溶鋼の通過時に受ける摩耗作用によって大きく損耗される欠点がある。

【0004】 そこで、例えば特開昭56-120575号公報には、上記窒化珪素質(Si、N<sub>4</sub>)原料に窒化硼素質(BN)原料を3~40重量%配合することにより、耐熱衝撃性を向上させた複合材質の耐火物や、特開昭58-30265号公報では、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウムの各原料を配合した耐火物、あるいは特開昭60-51669号公報では上記窒化硼素質(BN)耐火物に、酸化アルミニウムを含有させた耐火物が開示され、耐用性を高めることが図られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記特開昭56-120575号公報に記載の耐火物は一般的な

炭素鋼の連続鋳造には充分な耐熱衝撃性を有するが、炭素鋼の長時間鋳造や、特にステンレス鋼の鋳造に対しては、母相を形成する窒化珪素が選択的に溶損され、このような損傷に伴うピレット表面性状の悪化を招いたり、耐火物が破損し、ブレークアウトを生じる原因ともなり、長時間の安定鋳造が極めて困難であった。

【0006】 また、上記特開昭58-30265号公報で開示された、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウムの各原料を配合した耐火物も耐食性の点で難があり、上記特開昭60-51669号公報で開示された酸化アルミニウムを含有させることにより耐食性を一定程度向上させることができるが、これもステンレス鋼の長時間鋳込に対しては依然耐食性に不満のこる。しかも、上記いずれの耐火物においてもアルミニウム成分が多くなるので熱膨張率が大きくなり、耐熱衝撃性の劣化が著しく、耐熱衝撃性の向上を目的として添加した窒化硼素の効果が得られるという逆効果につながりかねない。

【0007】 よって、例えば水平連続鋳造設備用ブレーキリング等に適用される連続鋳造用耐火物としては、特に耐熱衝撃性に優れ、溶鋼と濡れ難いこと、耐食性と耐摩耗性が大きいこと、および高度な寸法精度が要求されるために加工が容易であることなどの各特性を満たすことがまたれている。本発明はこのような種々の課題を解決するためになされたものであって、水平連続鋳造用ブレーキリングに求められる基本的な特性を満足し、特に炭素鋼はもとよりステンレス鋼及び高合金鋼の長時間鋳込みに耐えうる耐食性に優れた耐火物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために本発明は以下の手段及び方法を採用する。すなわち、窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si、N<sub>4</sub>)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料及びアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料から選ばれる2~4種類の主原料混合物に対し、スピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料1~15重量%を配合してなる連続鋳造設備用耐火物であり、該連続鋳造用耐火物の製造方法としては、まず上記各構成成分を均一に混合し、成形した後、得られた成形体を非酸化性雰囲気下で1600~1950℃の焼結温度で焼結する。

【0009】 尚、上記窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si、N<sub>4</sub>)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料及びアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料の各配合量は本発明においては特に限定しないが、望ましい配合量の一例として、上記4種のうち例えば、窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si、N<sub>4</sub>)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料の3物質を選択した場合には、窒化硼素(BN)質原料5~70重量%、窒化珪素(Si、N<sub>4</sub>)質原料25~75重量%、窒化アルミニウム(AlN)質原料3~35重量%とすることが望まし

い。

#### 【0010】

【作用】本発明では上記主原料混合物に、スピネル ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) 質原料 1~15 重量%を複合添加混合し、これを成形し、さらに非酸化性雰囲気下で焼結したところ、焼結性が著しく向上し、組織の緻密化が図られ、また、強度および耐熱衝撃性の改善が見出され、さらに主要な特性である耐食性についても改善された。

【0011】ここで、主原料粉末および焼結条件を限定した理由およびその具体的構成について以下に詳細に説明する。上記窒化珪素質原料は得られる焼結体の耐熱衝撃性を向上させる作用を有し、例えばその配合量が 5 重量%未満とすると相対的に窒化珪素質原料の配合量が多くなり、そのために焼結体の耐熱衝撃性が低下し、また、強度が必要以上に高くなるために機械加工性も低下する一方で、70 重量%を超える配合量とすると、焼結体中の上記窒化珪素質原料が相対的に不足して、必要な強度の維持が困難になる。なお、上記窒化珪素質原料中に包含される酸化珪素 ( $SiO_2$ ) を主体とするフラックス成分は、1~5 重量%含有するものが好ましく、これが 1 重量%未満の場合、焼結性に乏しく、逆に 5 重量%以上になると焼結体の高温特性を劣化させることになり、好ましくない。

【0012】次に窒化珪素質原料は上記窒化珪素質原料との直接的な反応はしないが、得られる焼結体の機械的強度を向上させる作用があるが、その一方で過量に配合されると、焼結体の強度が必要以上に高くなり、安定した機械加工性が失われ、しかも耐熱衝撃性も劣化するので好ましくない。従ってその配合量は例えば 25~75 重量%の範囲が好適とされ、25 重量%未満では強度および耐熱性の向上が焼結体の特性に反映されにくく、水平連続焼造用ブレークリングとしての使用に耐えられず、損傷が大きくなる傾向にあって好ましくなく、一方、75 重量%を超える配合量とすると焼結体の強度が必要以上に高くなり、安定した機械加工性が失われ、しかも耐熱衝撃性も劣化するので好ましくない。

【0013】さらに、窒化アルミニウム質原料は後述するスピネル質原料とともに焼結体の緻密性を向上させる作用を有し、例えばその添加量は 3~35 重量%の範囲が適当であり、3 重量%未満では  $AlN$  の添加効果が明確に表れず、逆に 15 重量%を超えると焼結体の熱膨張係数が大きくなって耐熱衝撃性が劣化するとともに溶鋼に対する耐食性が低下するので好ましくない。

【0014】さらに主原料としてのアルミナ ( $Al_2O_3$ ) 質原料は、焼結体の溶鋼に対する耐食性を一段と向上させる効果があるが、その反面、過量に配合すると耐熱衝撃性を低下させることとなり、上記他の物質とのバランスを考慮して配合量とすることが望ましい。また、 $MgO \cdot Al_2O_3$  の添加量は 1~15 重量%が好適であり、1 重量%未満の添加量では、上記  $AlN$  の場合と

同様に溶鋼に対する耐食性が低下し、逆に 15 重量%を超えると高温特性の劣化を招くこととなり、好ましくない。

【0015】本発明において、 $AlN$  及び  $MgO \cdot Al_2O_3$  を複合添加したことによって焼結体の緻密性が向上した理由については、次のように考えられる。すなわち、 $AlN$  及び  $MgO \cdot Al_2O_3$  はともに一部が  $Si$ 、 $N_4$  の焼結助剤としての役割を果たし組織構成粒子が強固に結合することになる。また各成分粒子間に介在し、気孔を通して溶鋼が焼結体組織に侵入するのを抑制する役割を果たすものである。また  $AlN$  及び  $MgO \cdot Al_2O_3$  の残部は上記  $Si$ 、 $N_4$  に固溶し、 $Si$ 、 $N_4$  自体の溶鋼、特にステンレス鋼に対する耐食性の著しい増大に寄与する。

【0016】本発明においては、上記  $AlN$  及び  $MgO \cdot Al_2O_3$  は別々に添加しても一定の効果を与えることができるものの、両者を同時に添加することによって上記効果がより一層顕著に発揮され、焼結体の組織の緻密化及び耐食性の向上につながることが確認された。また、上記各原料は粒径約 0.2~10  $\mu m$  の粉末で配合することが望ましい。

【0017】次に焼結条件について温度が 1600℃未満では緻密な焼結体を得ることが困難となり、1950℃を超えると  $Si$ 、 $N_4$  の分解が起こり、やはり緻密な焼結体を得られない。そして、焼結雰囲気については常圧もしくは加圧のいずれでも良いが、得られる焼結体の性能面および経済性からいえば、3~10  $kg/cm^2$  の窒素加圧が好ましい。

【0018】以上の条件によって得られた焼結体は緻密、かつ、高強度を有し、施盤、フライス盤等による機械加工性が良好であり、種々の形状を持った水平連続焼造用ブレークリングへの加工ができる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明に関し実施例をもとに説明する。

#### (1) 物性値測定試験

$BN$  粉末、 $Si$ 、 $N_4$  粉末および  $AlN$  及び  $MgO \cdot Al_2O_3$  粉末を表 1 に示す割合で配合し、これに有機物バインダー (例えば本実施例ではポリビニールアルコール) を添加した後、24 時間混合した。この粉末混合物を 50  $\phi \times 50 H_{mm}$  の円柱状のテストピースに成形し、その後、窒素雰囲気中 1800℃で焼結した。本発明にかかる実施例 No. 1~8 に対し、比較例として示した No. 9~14 は上記本発明を構成する各物質の作用を明らかにするための供試体である。

【0020】次に得られた焼結体を、評価試験用所定寸法に切り出し、密度、抗折強度、耐熱衝撃性および  $SUS304$  に対する耐食性試験を実施し、各試験の測定値を表 2 に示す。尚、実施例 No. 6a 及び 6b は窒素雰囲気中 1800℃でホットプレス (200  $kgf/cm^2$  荷

重)及びHIP (1500kgf/cm<sup>2</sup> 荷重)焼結をおこなった試料であり、これらの製造方法によって得られた焼結体はより一層緻密化、高密度化が見られ、本発明による効果が顕著となる。

【0021】表2によれば、抗折強度はNo. 13に見られる程の高い抗折強度では成形後の機械加工性が極めて低く実用には適さず、No. 1～8の本発明に係る実施例\*

\*品程度の強度が適当と評価できる。また耐食性はNo. 1～8の本発明に係る実施例品はいずれも向上したことを示しており、耐熱衝撃性で一部No. 9～13までの比較例品に劣るが、総合的な耐用性の向上が期待でき、これらの結果から所期の効果は明らかである。

【0022】

【表1】

	No	BN	Si, N <sub>2</sub>	AlN	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例	1	25	67	5	3
	2	25	50	20	5
	3	18	47	30	5
	4	25	50	15	10
	5	20	45	25	10
	6	25	55	15	5
	6a	25	55	15	5
	6b	25	55	15	5
	7	30	57	10	3
	8	15	67	15	3
比較例	9	30	70	—	—
	10	30	58	12	—
	11	30	62	—	8
	12	25	56	2	17
	13	3	77	15	5
	14	80	9	8	3

単位は重量%

【0023】

【表2】

	No	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	抗折強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	耐熱衝撃性 ΔT (°C)	耐食性 (1550°C×8h) 溶損指数 (SUS 304)*
実 施	1	2.01	14	700	54
	2	1.98	9	650	54
	3	2.12	10	600	48
	4	2.03	12	650	53
	5	2.08	11	600	61
比 較 例	6a	2.05	11	600	21
	6b	2.25	18	600	18
	7	2.30	20	600	15
	8	1.86	9	750	33
	9	2.14	17	600	72
比 較 例	10	1.79	5	800	100
	11	1.74	5	750	84
	12	1.72	4	750	88
	13	2.07	6	650	74
	14	2.76	36	500	183
	14	1.41	3	950	94

\*溶損指数は比較例9の溶損量を100としたときの相対的な指数で表す。

#### 【0024】(2) 実施使用試験

BN粉末25重量%、Si、N<sub>2</sub>粉末55重量%およびAlN粉末15重量%及びMgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末5重量%からなる混合粉末に有機物バインダーを外掛け5重量%添加し、成形した後、窒素雰囲気中1820°Cで焼結して得られた焼結体から、125mm四方の正方形の中央に90mm四方の角孔を穿孔した厚さ22mmの角状ブレーキングを加工した。これを実際に水平連続鋳造設備のタンディッシュと鋳型との管にセットし、引抜連続2m/分および引抜長さ200mmの条件でステンレス鋼(SUS304)の角ビレットを30t鋳込んだ結果、完鋳することができた。その際、ブレーキングの割れは全く認められず、また溶損も軽微なものであった。なお、比較のために反応焼結窒化珪素(BN)-窒化珪素(Si、N<sub>2</sub>)質ブレーキングを用いて同時平行で連続鋳造を行ったところ、完鋳はできたが、ブレーキング内周部の組織剥離を伴った損耗速度の増大が原因でビレット表面性状が悪化した。

30

40

【0025】尚、上記物性値測定試験、及び実施使用試験ではアルミナ質原料を添加した例を示さなかったが、該アルミナ質原料の適正な配合によりさらに耐食性が向上することは明らかである。さらに本発明にかかる連続鋳造用耐火物は上記実施例のような水平式の連続鋳造設備だけでなく、垂直式の連続鋳造設備にも適用できることは勿論、非鉄金属の鋳造に供する耐火物としても使用することができることはいうまでもない。

#### 【0026】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、上記の配合量で配合した窒化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質原料及びスピネル(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)原料が焼結体内で均質分布することにより、より緻密で均質な組織を持ち、耐熱衝撃性に優れ、溶鋼と濡れ難く、耐食性と耐摩耗性にも優れ、高度な寸法精度での機械加工が可能な連続鋳造用耐火物を製造することができる。これによって、従来材質とは異なり、長時間の鋳込に対しても安定した操業が可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C04B 35/58

// B22D 11/04

識別記号

104

A 8821-4G

Y 8821-4G

114

7217-4E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(6)

特關平4-342468

11/10

360 G 8823-4E